

ное при диффузии параболическое распределение, меньше. И наоборот, для кривых 3 и 4, «автозакрепленных» за счет гель-эффекта еще на стадии диффузии, рабочий диаметр больше.

Естественным является и предположение, что брутто-конверсия при гель-эффекте обусловлена полимеризацией в первую очередь ММА как более активного в сополимеризации мономера. В данном случае стеклование в большей степени должно наблюдаться вблизи поверхности, где ММА относительно больше, что подтверждается экспериментально.

Наблюдаемый эффект важен не только с утилитарных позиций поиска наилучших условий для получения граданов высокого оптического качества. По нашему мнению, он интересен и для фундаментальной науки, так как представления о кинетике образования ВПС практически еще не сформированы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ohtsuka Y. Appl. Phys. Letters*, 1973, v. 23, № 5, p. 247.
2. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984, с. 14.
3. Гинзбург Л. И., Кравченко Е. И., Будтов В. П., Пукшанский М. Д., Рупышев В. Г., Егорова Е. И., Косяков В. И. А. с. 722128 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 31.
4. Галимов Н. Б., Косяков В. И., Минкова Р. М., Мосевич И. К., Рамазанов А. Н., Тихонова Л. Ю., Тухватулин А. Ш., Шевченко М. Л. Журн. прикл. химии, 1981, т. 54, № 7, с. 1552.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
29.X.1985

УДК 541.64:547.245

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРОКСИДЫ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ КАК ИНИЦИATORЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Копылова Н. А., Яблокова Н. В., Козина И. Л.,
Александров Ю. А., Семчиков Ю. Д.

Интерес к химии элементоорганических пероксидов (ЭОП) возник в связи с возможным их использованием в качестве инициирующих и вулканизующих агентов [1]. Наиболее перспективными в этом отношении являются ЭОП подгруппы кремния $R_3\text{EOOCMe}_3$, где $\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, из которых подробно изучены кремнийорганические пероксиды $\text{Me}_{4-n}\text{Si} \cdot (\text{OOCMe}_3)_n$, где $n=1-3$ [2, 3]. Цель настоящей работы – изучениеmono-пероксидов германия $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOOCMe}_3$ (МГ) и олова $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOOCMe}_3$ (МО) в сравнении с ранее изученным монопероксидом кремния $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$ (МК) в реакциях полимеризации и сополимеризации виниловых мономеров.

Полимеризацию проводили в массе в интервале температур 333–383 К. Чистота мономеров, очищенных общепринятыми способами, по данным ГЖХ, составляла: MMA – 99,95%, стирола – 99,9%, бутилметакрилата (БМА) – 99,2%, акрилонитрила – 99,5%. ЭОП синтезировали по методикам [4, 5]. Содержание основного вещества в ЭОП составляло не ниже 98,5%. Скорость полимеризации изучали дилатометрическим методом. Сополимеризацию проводили до 7%-ного превращения. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа, эффективные значения констант сополимеризации – методом Келлена – Тюдоша. Характеристическую вязкость полибутилметакрилата в бензоле определяли на вискозиметре Уббелоде при 303 К, сополимеров стирола с акрилонитрилом – в МЭК при 295 К.

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации БМА, инициируемой ЭОП ($c_{\text{и}}=0,04$ моль/л)

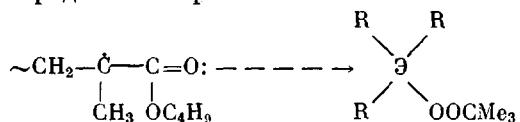
Инициатор	T, K	$v^* \cdot 10^5, моль/л\cdotс$	$M \cdot 10^{-3}$	$k_p/k_0^{0,5} **$	$E_{сум}$	$E_{и}^{***}$
					кДж/моль	кДж/моль
МК	333	2,62	—	0,22	75	107
	353	9,03	—			
	363	12,92	—			
	373	26,63	—			
МГ	348	2,87	1060	0,19	58	75
	358	5,37	1013			
	368	11,09	988			
	373	17,28	907			
МО	333	1,7	678	0,12	54	67
	343	3,3	645			
	348	3,95	588			
	358	6,5	418			

* В интервале температур 353–373 К в рассчитывали как разность суммарной скорости полимеризации и скорости термополимеризации.

** Оценивали из основного уравнения полимеризации при 353 К.

*** Определяли из уравнения для $E_{\text{сум}}$ радикальной полимеризации.

В начальной стадии процесса кинетические кривые полимеризации и сополимеризации, инициируемой ЭОП, носят линейный характер. Порядок реакции по инициатору равен 0,5. Введение в систему стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиридиноксила-1 эффективно ингибирует процесс полимеризации БМА. Полимеризация имеет место при температурах, более низких по сравнению с температурами разложения ЭОП в инертном растворителе (выше 440 К) (табл. 1), что можно объяснить активацией ЭОП в результате комплексообразования с мономерами. Существование комплекса БМА – МК доказано экспериментально [3]. С этим выводом согласуются следующие данные табл. 1: ряд ЭОП, расположенных в порядке убывания E_a при полимеризации БМА, антибатен ряду, отражающему способность элементов подгруппы кремния к комплексообразованию $\text{МК} > \text{МГ} > \text{МО}$ [6]. Из табл. 1 также следует, что в приведенном ряду ЭОП закономерно уменьшается величина отношения $k_p/k_0^{0.5}$. Этот факт может быть объяснен в рамках естественного допущения, что ЭОП образуют комплексы не только с акриловыми мономерами, но и с соответствующими радикалами роста



Хотя обычно кислоты Льюиса способствуют увеличению отношения $k_p/k_0^{0.5}$, в случае ЭОП обратный эффект, по-видимому, обусловлен стерическихими затруднениями, возникающими из-за наличия объемных заместителей в молекуле ЭОП.

Нами также была изучена сополимеризация стирола с акрилонитрилом, стирола с метакриловой кислотой (МАК), БМА с винилиденхлоридом (ВДХ), инициируемая ЭОП. Чтобы исключить возможное влияние ММ полимера на состав [7], сополимеризацию проводили в условиях, позволяющих получать образцы приблизительно одинаковой ММ. Из рис. 1 и табл. 2 следует, что при инициировании сополимеризации ЭОП в су-

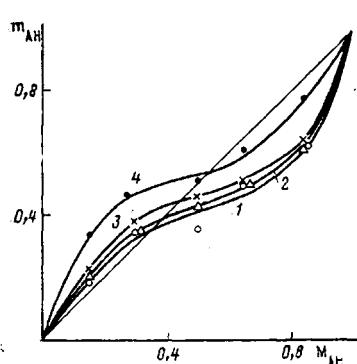


Рис. 1

Рис. 1. Кривые состава сополимеров стирол – акрилонитрил, полученных при $c_i=0,02$ моль/л. 1 – ПБ, 323 К; 2 – МГ, 353 К; 3 – МК 353 К; 4 – МО, 343 К. m_{AH} и M_{AH} – мольная доля акрилонитрила в сополимере и исходной смеси

Рис. 2. Зависимость состава сополимера стирол – акрилонитрил (1, 2) и его характеристической вязкости (1', 2') от концентрации ЭОП: 1 – МК, 2 – МО. $[M_1]_0=[M_2]_0=0,5$

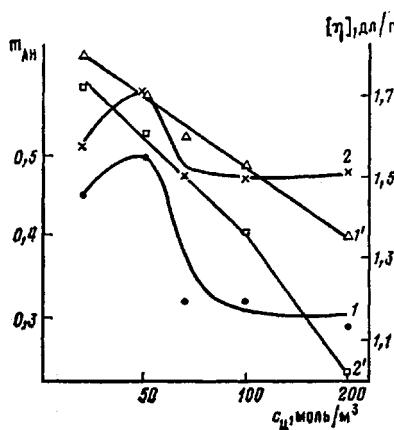


Рис. 2

щественной степени изменяются относительные активности мономеров и в некоторой степени величина $r_1 r_2$ по сравнению с сополимеризацией, инициируемой традиционными инициаторами. Природа этого явления, вероятно, связана с образованием комплексов ЭОП с радикалами роста. Как уже отмечалось, существование комплексов ЭОП с олефинами и акриловыми мономерами доказано экспериментально [3]. Таким образом, без введения специальных модификаторов состава за счет варьирования природы инициатора можно управлять композиционной однородностью сополимеров и в некоторой степени внутримолекулярным распределением звеньев.

Зависимость состава сополимеров стирол – акрилонитрил от количества ЭОП носит экстремальный характер (рис. 2). Полагаем, что увеличение содержания акрилонитрила в сополимере происходит за счет эффекта комплексообразования, понижение содержания акрилонитрила, возможно, связано с увеличением средней плотности макромолекулярных клубков в результате уменьшения ММ образцов [7].

Таблица 2

Эффективные значения констант сополимеризации мономеров r_1 и r_2
при гомогенной сополимеризации, инициируемой ЭОП
($c_i=0,02$ моль/л)

Инициатор	T, K	M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$
ПБ *	353	БМА	ВДХ	$1,04 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,01$	0,06
МК	353			$0,74 \pm 0,06$	$0,04 \pm 0,02$	0,03
ДАК	353	МАК	Стирол	$0,58 \pm 0,06$	$0,12 \pm 0,05$	0,07
МК	353			$0,58 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,03$	0,145
ПБ	323	Стирол	Акрилонитрил	$0,65 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,05$	0,08
МК	353			$0,44 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,04$	0,06
МГ	353			$0,65 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,01$	0,13
МО	343			$0,26 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,05$	0,12

* Перекись бензоила.

В табл. 3 приведены некоторые свойства ПММА, полученного с использованием ЭОП. Образцы ПММА отличаются повышенной термостойкостью по сравнению с полимером, полученным на перекиси бензоила. Кроме того, использование МК позволяет получать образцы с низким содержанием остаточного мономера. Увеличение термостойкости, по-видимому, обусловлено катализируемым остатками ЭОП гетеролитическим распадом гидропероксидных групп, образующихся в ПММА при термо-

Таблица 3

**Некоторые характеристики ПММ, полученного
с использованием ЭОП
($c_{ii}=0,04$ моль/л, 353 К)**

Инициатор	Содержание остаточного мономера, %	T_c , К	Температура, К	
			начало разложения	максимальная скорость разложения
ПБ	1,5	400	493	601
МК	0,25	399	517	625
МГ	1,5	396	493	593
МО	1,93	406	518	653

окислительной деструкции. Подобный механизм ранее был доказан при объяснении ингибирования термоокислительного распада ПММА добавками кислот Льюиса [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Ю. А., Яблокова Н. В., Яблоков В. А., Сергеева В. П., Масленников В. П. В кн.: Химия элементорг. соед. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1979, № 7, с. 3.
2. Ництравова Л. Н., Копылова Н. А., Тарабарина А. Н., Семчиков Ю. Д., Масленников В. П., Александров Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 906.
3. Ництравова Л. Н., Копылова Н. А., Семчиков Ю. Д., Яблокова Н. В., Кабанова Е. Г., Курский Ю. А., Александров Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 825.
4. Riche A., Dahlmann J. Ann., 1964, v. 675, № 1, p. 19.
5. Buncel E., Davies A. J. Chem. Soc., 1958, № 7, p. 1550.
6. Рожов Ю., Хорд Л., Льюис Р. Химия металлоорганических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Булгакова С. А., Воскобойник Г. А., Шерстяных В. И. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 704.
8. Семчиков Ю. Д., Терман Л. М., Копылова Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 198.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
29.X.1985

УДК 541.64:542.954:547.652.1

**ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ НАФТАЛИНА, ИНИЦИИРОВАННАЯ
ОДНОЭЛЕКТРОННЫМ ОКИСЛЕНИЕМ**

Морковник А. С., Добаева Н. М.

Образование полимеров ароматических углеводородов при действии кислот Льюиса и окислителей, ранее рассматривавшееся как чисто ионный процесс [1], в настоящее время трактуется как свободнорадикальная реакция, имеющая ион-радикальный механизм [2]. Его начальной ста-